

Method for the preparation of melamine

Publication number: DE69719850T

Publication date: 2003-12-24

Inventor: VAN WIJCK GERARDUS (NL); DE HAAN BANIER (NL);
BIERMANS JOHANNES (NL); HARDEVELD VAN
RUDOLF (NL)

Applicant: DSM NV (NL)

Classification:






- international: **C07D251/60; C07D251/62; C07D251/00; (IPC1-7):**
C07D251/60; C07D251/62

- European: C07D251/60; C07D251/62

Application number: DE19976019850T 19970507

Priority number(s): NL19961003105 19960514

Also published as:

 EP0808836 (A1)
 JP10045730 (A)
 EP0808836 (B1)
 NL1003105C (C2)
 ES2195078T (T3)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for DE69719850T

Abstract of corresponding document: **EP0808836**

The invention relates to a method for the preparation of melamine from urea in which melamine is recovered from a urea pyrolysis reaction product containing melamine by combining the reaction product with a liquid medium to produce a liquid mixture. The pressure of the mixture is then increased, if necessary, following which the liquid mixture is expanded, whereupon the medium evaporates and solid melamine is obtained as a dry material. Preferably ammonia is used as the liquid medium.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑬ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Übersetzung der
europäischen Patentschrift**

⑨ **EP 0 808 836 B 1**

⑩ **DE 697 19 850 T 2**

⑤ **Int. Cl.⁷:
C 07 D 251/60
C 07 D 251/62**

- ② **Deutsches Aktenzeichen:** 697 19 850.2
⑥ **Europäisches Aktenzeichen:** 97 201 380.9
⑧ **Europäischer Anmeldetag:** 7. 5. 1997
⑦ **Erstveröffentlichung durch das EPA:** 26. 11. 1997
⑧ **Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA:** 19. 3. 2003
④ **Veröffentlichungstag im Patentblatt:** 24. 12. 2003

③ **Unionspriorität:**
1003105 14. 05. 1996 NL

⑦ **Patentinhaber:**
DSM N.V., TE Heerlen, NL

⑦ **Vertreter:**
Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European
Patent Attorneys, 81671 München

⑧ **Benannte Vertragsstaaten:**
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IT, LI, NL, PT,
SE

⑦ **Erfinder:**
van Wijck, Gerardus, Julius, 6211 SL Maastricht,
NL; de Haan, Banier, Andre, 6137 JW Sittard, NL;
Biermans, Johannes, Andreas, 6129 GS Stein, NL;
Hardeveld van, Rudolf, 6191 BA Beek, NL

⑤ **Verfahren zur Herstellung von Melamin**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 697 19 850 T 2

DE 697 19 850 T 2

11. Juni 2003

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

1. Bereich der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren für die Gewinnung und Reinigung von Melamin aus Harnstoff, bei welchem Melamin aus einem Harnstoff-Pyrolyse-Umsetzungsprodukt gewonnen wird, welches Melamin umfasst, durch Mischen des Umsetzungsprodukts mit einem Medium, Unter-Druck-Setzen des sich ergebenden Gemisches und dann Expandieren des unter Druck gesetzten Gemisches, woraufhin das Medium verdampft und ein trockenes, festes Melamin mit sehr hoher Reinheit hergestellt wird. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren für die Gewinnung und Reinigung von Melamin aus Harnstoff durch ein nicht-katalytisches Hochdruckverfahren, bei welchem Melamin aus einer Melaminschmelze gewonnen wird, welche das Melaminreaktorgefäß verlässt, durch Mischen der Melaminschmelze mit einem flüssigen Medium, insbesondere Ammoniak, Unter-Druck-Setzen des sich ergebenden Gemisches und dann Expandieren des unter Druck gesetzten Gemisches, was das flüssige Medium abdampft und trockenes, festes, hochgradig reines Melamin produziert. Das so erhaltene Produkt ist kommerziell verwendbar.

2. Beschreibung der verwandten Technik

Ein kontinuierliches, wasserfreies, nicht-katalytisches Hochdruckverfahren für die Herstellung von Melamin aus Harnstoff wird in US-Patent Nr. 4565867 beschrieben. Das Patent beschreibt die Pyrolyse von Harnstoff in einem Reaktor bei einem Druck von etwa 10,3 MPa bis 17,8 MPa und einer Temperatur von etwa 354°C bis 427°C, um ein Umsetzungsprodukt herzustellen, welches flüssiges Melamin, CO₂ und NH₃ enthält und unter Druck als gemischter Strom auf eine Gas-Flüssigkeit-Abscheideeinheit übertragen wird. In der Gas-Flüssigkeit-Abscheideeinheit, welche im Wesentlichen bei gleichem Druck und Temperatur wie der Reaktor gehalten wird, wird das Umsetzungsprodukt in gasförmige und flüssige Ströme getrennt. Der gasförmige Strom enthält CO₂ und NH₃ Abgase und auch Melamindampf, während der flüssige Strom im Wesentlichen aus flüssigem Melamin besteht. Das gasförmige Produkt wird zu einem Gaswäscher geschickt, während das flüssige Melamin auf einen Produktkühler übertragen wird. Im Gaswäscher werden die oben erwähnten CO₂ und NH₃ Abgase und der Melamindampf bei im Wesentlichen dem gleichen Druck wie dem Reaktordruck mit geschmolzenem

Harnstoff gewaschen, um so den Harnstoff vorzuheizen, die besagten Abgase zu kühlen und das Melamin zu entfernen. Der vorgeheizte Harnstoff, welcher das entfernte Melamin enthält, wird dann in den Reaktor eingespeist. Mittlerweile werden in dem Produktkühler der Druck und die Temperatur des flüssigen Melamins aus dem Gas-Flüssigkeits-Abscheider mittels eines flüssigen Kühlmediums, vorzugsweise flüssigem Ammoniak reduziert, um so ein festes Melaminprodukt herzustellen.

Der Nachteil von diesem Verfahren ist, dass die Reinheit des erhaltenen Melamins typischerweise im Bereich von 96 bis 99,5% liegt. Neben Melamin sind Verunreinigungen wie Harnstoff, CO_2 , Ammelin-verwandte Verbindungen und weitere organische Feststoffe (zum Beispiel Melem und Melam) vorhanden. Die sich ergebende Reinheit von solch einem Produkt ist für einige kritische Melaminanwendungen wie Überzüge nicht hoch genug. Es gibt einen Bedarf für ein Verfahren, um Melamin mit höherer Reinheit direkt ohne weitere Reinigungsschritte zu erhalten.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist ein verbessertes Verfahren für die Herstellung von Melamin mit sehr hoher Reinheit, im Allgemeinen von 99,5 bis 99,95 Gew.-% aus Harnstoff, bei welchem das Melamin aus dem Harnstoff-Pyrolyse-Umsetzungsprodukt als trockenes Pulver gewonnen wird. Ein besonderes Ziel ist ein verbessertes, kontinuierliches, nicht-katalytisches Hochdruckverfahren für die Herstellung von Melamin aus Harnstoff, bei welchem Melamin mit sehr hoher Reinheit direkt als trockenes Pulver aus der Melaminschmelze durch Kühlen erhalten wird. Diese und andere Ziele werden durch das Kühlen eines Harnstoff-Umsetzungsprodukts, welches Melamin umfasst, durch Trennen des Harnstoff-Umsetzungsprodukts in gasförmige und flüssige Phasen erreicht, wobei die flüssige Phase Melamin umfasst. Die flüssige Phase wird dann auf ein Mischgefäß übertragen, wo es Mischen mit einem flüssigen Medium unterzogen wird, um ein ein flüssiges Gemisch bei solchen Temperaturen und Drücken herzustellen, dass die Bildung von festem Melamin im Wesentlichen vermieden wird. Gegebenenfalls wird das flüssige Gemisch unter Druck gesetzt. Dann wird das flüssige Gemisch, ob weiter unter Druck gesetzt oder nicht, expandiert, wodurch das flüssige Gemisch gekühlt, das flüssige Medium abgedampft und ein

festes Melaminprodukt von sehr hoher Reinheit erhalten wird. Flüssiges Ammoniak ist das bevorzugte flüssige Medium.

Ein weiteres Verfahren für die Herstellung von Melamin mit sehr hoher Reinheit aus Harnstoff ist durch eine Melaminschmelze und wird erreicht durch getrenntes Unter-Druck-Setzen von sowohl der Melaminschmelze, als auch einem flüssigen Medium, dann Mischen der unter Druck gesetzten Melaminschmelze und des unter Druck gesetzten flüssigen Mediums in einem Mischgefäß, um ein unter Druck gesetztes flüssiges Gemisch herzustellen. Dieses unter Druck gesetzte flüssige Gemisch wird dann in ein Expansionsgefäß expandiert, wodurch das flüssige Medium abdampft und das gewünschte Melaminprodukt als trockenes Material erhalten wird.

WO-9620182, veröffentlicht nach dem Einreichdatum der vorliegenden Erfindung, offenbart ein Verfahren zum Herstellen von hochgradig reinem Melamin. Das Verfahren von WO-9620182 umfasst die Schritte: Entfernen des NH_3/CO_2 Gasgemisches aus dem flüssigen Melamin, Reduzieren des gelösten CO_2 durch Einführen von gasförmigem Ammoniak, Ruhen-Lassen der flüssigen Phase, gefolgt von kontrolliertem langsamen Kühlen unter Druck auf eine Temperatur zwischen 270°C und 330°C .

WO-9623778, veröffentlicht nach dem Einreichdatum der vorliegenden Erfindung, offenbart ein Verfahren für die Reinigung von Melamin. Das Verfahren von WO-9623778 umfasst den Schritt: Halten des nicht gereinigten Melamins für von 5 Minuten bis 20 Stunden bei einem partiellen Ammoniakdruck von 15 bis 40 MPa innerhalb des Temperaturbereichs von 280°C bis 430°C , gefolgt von Kühlen und Druck-Ablassen.

EP-A-0747366 und US-A-5514796 offenbaren ein Verfahren zur Herstellung von Melamin mit verbesserter Reinheit durch ein nicht-katalytisches Hochdruckverfahren. Das Verfahren von EP-A-0747366 und US-A-5514796 umfasst den Schritt: Druck-Ablassen und Löschen eines flüssigen Melaminstroms in einer Kühleinheit mit einem flüssigen Medium, welches bei der Temperatur des flüssigen Melamins ein Gas bilden wird. Besagte Kühleinheit hat einen Druck über 4,14 MPa (600 psi).

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

Figuren 1 bis 4 sind Fließdiagramme von unterschiedlichen Ausführungsformen eines Systems zur Herstellung von Melamin aus Harnstoff gemäß der vorliegenden Erfindung.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Wir haben nun herausgefunden, dass die Reinheit des Melamins durch Vereinigen des flüssigen Umsetzungsprodukts der Harnstoff-Pyrolyse, welches Melamin umfasst, mit einem flüssigen Medium, gegebenenfalls Erhöhen des Drucks des sich ergebenden Gemisches und nachfolgend Expandieren des sich ergebenden flüssigen Gemisches, dadurch Abdampfen des flüssigen Mediums und Erhalten des Melamins als trockenes Material wesentlich verbessert werden kann. Das flüssige Medium kann sich bei der gleichen oder einer höheren oder niedrigeren Temperatur als das flüssige Melamin befinden, vorzugsweise bei einer niedrigeren. Das sich ergebende flüssige Gemisch kann vor der Expansion bis auf kurz oberhalb seines Erstarrungspunkts gekühlt werden. Vorzugsweise wird Ammoniak als flüssiges Medium verwendet.

Insbesondere haben wir entdeckt, dass wesentliche Steigerungen der Reinheit des Melamins bei der Herstellung von Melamin aus Harnstoff durch ein nicht-katalytisches Hochdruckverfahren erhalten werden können, bei welchem Melamin aus einer flüssigen Melaminschmelze gewonnen wird, welche das Reaktorgefäß verlässt, und zwar durch Vereinigen der Melaminschmelze mit einem flüssigen Medium, gegebenenfalls Erhöhen des Drucks des sich ergebenden flüssigen Gemisches und nachfolgend Expandieren des flüssigen Gemisches, dadurch Abdampfen des flüssigen Mediums und Erhalten von Melamin als trockenes Material. Vor der Expansion sind die Temperatur- und Druckbedingungen des flüssigen Gemisches ausreichend, um die Bildung von festem Melamin zu verhindern. Die flüssige Melaminschmelze, welche das Reaktorgefäß verlässt, kann mit einem flüssigen Medium bei gleicher oder niedrigerer oder höherer Temperatur vereinigt werden. Vorzugsweise ist die Temperatur des flüssigen Mediums niedriger als die der flüssigen Melaminschmelze. Das sich ergebende flüssige Gemisch kann vor der Expansion bis auf kurz oberhalb seines Erstarrungspunkts gekühlt werden. Vorzugsweise wird Ammoniak als flüssiges Medium verwendet. Dieses Verfahren ergibt Melamin mit einer Reinheit ohne weiteres Waschen oder Reinigen von mehr als etwa 99 Gew.-%, und insbesondere mit einer Reinheit von etwa 99,5 bis etwa 99,95 Gew.-%.

Harnstoff, vorzugsweise in Form einer Schmelze, ist das bevorzugte Ausgangsmaterial für die Herstellung von Melamin. Ammo-

12.08.03

- 5 -

niak und Kohlendioxid sind Nebenprodukte, welche während der Melaminherstellung erhalten werden, welche gemäß der folgenden Umsetzungsgleichung fortschreitet:



Die Herstellung des Melamins kann bei hohem Druck, vorzugsweise zwischen etwa 5 und etwa 100 MPa ohne Katalysator durchgeführt werden. Die Temperatur der Umsetzung variiert zwischen etwa 325°C und etwa 450°C und liegt vorzugsweise zwischen etwa 350°C und etwa 425°C. Die Ammoniak- und Kohlendioxid-Nebenprodukte werden im Allgemeinen zu einer angrenzenden Harnstoffanlage zurückgeführt.

Die hierin berichteten Ergebnisse können in einer Anlage erhalten werden, welche für die Herstellung von Melamin aus Harnstoff geeignet ist. Eine Anlage, welche für die vorliegende Erfindung geeignet ist, kann einen Gaswäscher, ein Reaktorgefäß, gegebenenfalls in Verbindung mit einem internen Gas-Flüssigkeits-Abscheider oder mit einem getrennten Gas-Flüssigkeits-Abscheider, ein oder mehrere Mischgefäße, ein Expansionsgefäß und gegebenenfalls eine CO₂-Entfernungseinheit, ein Nachreaktorgefäß oder ein Alterungsgefäß umfassen.

In einer Ausführungsform des Verfahrens kann Melamin aus Harnstoff in einer Anlage hergestellt werden, welche einen Gaswäscher, ein Reaktorgefäß, welches einen internen Gas-Flüssigkeits-Abscheider enthält, zwei Mischgefäße und ein Expansionsgefäß umfasst. Harnstoffschmelze wird bei einem Druck von etwa 5 bis etwa 100 MPa, vorzugsweise etwa 8 bis etwa 20 MPa und einer Temperatur über dem Schmelzpunkt von Harnstoff in den Gaswäscher eingespeist. Dieser Gaswäscher kann mit einem Kühlmantel ausgestattet sein, um so extra Kühlung sicherzustellen. Der Gaswäscher kann auch mit internen Kühlkörpern ausgestattet sein. In dem Gaswäscher kommt der flüssige Harnstoff in Kontakt mit Abgasen aus dem Melaminreaktorgefäß oder aus einem separaten Gas-Flüssigkeits-Abscheider, welcher unterhalb des Reaktors installiert ist. Die Abgase bestehen primär aus CO₂ und Ammoniak mit geringen Mengen an Melamindampf. Die Harnstoffschmelze wäscht den Melamindampf aus dem Abgas und trägt dieses Melamin zurück in das Umsetzungsgefäß.

12.05.03

- 6 -

In dem Waschverfahren werden die Abgase von etwa der Temperatur des Reaktors, also von etwa 350°C bis etwa 425°C auf etwa 175°C bis 235°C abgekühlt, während die Harnstoffschmelze auf etwa 175°C bis etwa 235°C erhitzt wird. Unterhalb der oben erwähnten minimalen Temperaturen können Ammoniak und Kohlendioxid unten im Gaswäscher kondensieren, was die Bildung von Ammoniumcarbonat ergeben kann, was das Verfahren nachteilig beeinflussen kann. Um die schädliche Bildung von Harnstoff-Zerfalls- und/oder Kondensationsprodukten zu verhindern, sollte die Gaswäschertemperatur im Allgemeinen etwa 275°C nicht überschreiten. Die Kohlendioxid- und Ammoniak-Abgase werden oben aus dem Gaswäscher entfernt und werden vorzugsweise zu einer Harnstoffanlage zur Verwendung als Ausgangsmaterial zurückgeführt.

Die Harnstoff- und Melaminschmelze kann dann aus dem Gaswäscher entnommen werden und zum Beispiel durch eine Hochdruckpumpe in das Reaktorgefäß eingespeist werden, welches sich bei einem Druck von etwa 5 bis etwa 100 MPa und vorzugsweise von etwa 8 bis etwa 20 MPa befindet. Schwerkrafttransfer der Harnstoffschmelze kann durch Platzieren des Gaswäschers über dem Reaktionsgefäß ebenfalls genutzt werden.

In dem Umsetzungsgefäß wird der geschmolzene Harnstoff erhitzt auf eine Temperatur von etwa 325°C bis etwa 450°C, vorzugsweise von etwa 350°C bis etwa 425°C, bei einem Druck von etwa 5 bis etwa 25 MPa, vorzugsweise von etwa 8 bis etwa 20 MPa in Melamin, Kohlendioxid und Ammoniak umgewandelt.

Ammoniak kann in Form einer Flüssigkeit oder eines heißen Dampfes in das Reaktorgefäß eingespeist werden. Die Ammoniakspeisung kann als Reinigungsmittel dienen, um Verklumpen des festen Teils des Reaktorgefäßes zu verhindern oder um die Bildung von Melaminkondensationsprodukten wie Melam, Melem und Melon zu verhindern, oder um Mischen in dem Reaktorgefäß zu fördern. Die Menge an Ammoniakspeisung in das Reaktorgefäß beträgt etwa 0 bis etwa 10 mol pro mol Harnstoff; vorzugsweise etwa 0 bis etwa 5 mol pro mol Harnstoff und insbesondere etwa 0 bis etwa 2 mol pro mol Harnstoff. Das in der Umsetzung gebildete Kohlendioxid und Ammoniak, als auch jede extra Ammoniakspeisung in das Reaktorgefäß, kann sich in einer internen Gas-Flüssigkeit-Abscheideeinheit sammeln, zum Beispiel oben im Reaktorgefäß, oder gegebenenfalls in einem separaten Gas-Flüssigkeits-Abscheider unter

12.08.03

- 7 -

halb des Reaktorgefäßes und kann in gasförmiger Form von dem flüssigen Melamin abgetrennt werden. Wie oben beschrieben wird das sich ergebende Gasgemisch aus Kohlendioxid, Ammoniak und Melamin zu dem Gaswäscher zur Entfernung des Melamindampfes und zum Vorheizen der Harnstoffschmelze geschickt. Das flüssige Melamin wird aus dem Umsetzungsgefäß entnommen und auf ein oder mehrere Mischgefäße übertragen.

Ammoniak wird zu der Melaminschmelze in den Mischgefäßen zugegeben und eine Ammoniakupumpe wird genutzt, um den Druck auf etwa 10 bis etwa 100 MPa, vorzugsweise etwa 20 bis etwa 90 MPa und insbesondere bevorzugt über 30 MPa zu steigern. Die Mischgefäße werden vorzugsweise mit Mitteln zur Herstellung eines Melamin/Ammoniak-Gemisches ausgestattet. Die Temperatur in den Mischgefäßen kann die gleiche sein wie in dem Reaktor, aber kann auch durch das Ammoniak reduziert sein und wird vorzugsweise von der Reaktortemperatur auf etwa 1°C bis etwa 50°C und bevorzugterweise etwa 1°C bis etwa 20°C und insbesondere etwa 1°C bis etwa 10°C über dem Erstarrungspunkt des Gemisches reduziert. Dieses Kühlen hat die Wirkung, dass die Kondensationsprodukte von Melamin wieder in Melamin umgewandelt werden und erlaubt auch schnellere Verfestigung während der nachfolgenden Expansion, da etwas von der Hitze bereits entfernt worden ist. Je nach Druck wird ein Gemisch aus Melamin und Ammoniak von etwa 10 bis etwa 60 Gew.-% gelöstes Ammoniak enthalten, im Allgemeinen ist die Menge an gelöstem Ammoniak größer als 10 Gew.-%.

Nachfolgend wird diese unter Druck gesetzte Lösung abwechselnd von dem einen oder anderen Mischgefäß in ein Expansionsgefäß gesprüht. Ein halb-kontinuierlicher Fluss in das Expansionsgefäß kann so eingerichtet werden, da der Inhalt von einem der Mischgefäße auf das Expansionsgefäß übertragen werden kann, während das andere Gefäß mit Melamin gefüllt und mit Ammoniak unter Druck gesetzt wird. Die Verweilzeit des Gemisches in dem Mischgefäß liegt zwischen etwa 10 Sekunden und etwa 5 Stunden. Vorzugsweise liegt die Verweilzeit zwischen etwa 1 Minute und etwa 60 Minuten.

Der Druck und die Temperatur des Expansionsgefäßes betragen etwa 0 MPa bis etwa 10 MPa bzw. etwa 0°C bis etwa 250°C. Vorzugsweise beträgt die Temperatur etwa 10°C bis etwa 100°C. Während des Expansionsschritts veranlasst die Abdampfung des Ammo-

12.05.03

- 8 -

niaks, dass die Temperatur sinkt, so dass die Hitze der Kristallisation des Melamins ausgebracht werden kann, was Melamin in Form eines festen Pulvers ergibt. Da das Melamin/Ammoniak-Gemisch, das expandiert wird, vorzugsweise ein homogenes Gemisch ist, findet sehr schnelles homogenes Kühlen statt, so dass wenig Nebenprodukte gebildet werden. Das abgedampfte Ammoniak wird recycelt und wird wieder in das Verfahren eingeführt.

Das so hergestellte Melaminpulver hat einen Melamingehalt von im Allgemeinen mehr als 99 Gew.-% und insbesondere einen Melamingehalt von etwa 99,5 bis etwa 99,95 Gew.-% und kann im Allgemeinen ohne weitere Reinigung in Anwendungen eingesetzt werden, welche Melamin mit sehr hoher Reinheit erfordern.

In noch einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird anstelle von zwei Mischgefäßen von nur einem Mischgefäß mit einer Melaminpumpe oberhalb davon Gebrauch gemacht. Die Melaminpumpe wird vor dem Mischgefäß verwendet, um den Druck des Melamins auf zwischen etwa 10 und etwa 100 MPa, vorzugsweise etwa 20 bis etwa 90 MPa und insbesondere bevorzugt über 30 MPa zu erhöhen. In dem Mischgefäß wird das Hochdruckmelamin mit Ammoniak bei im Wesentlichen dem gleichen hohen Druck vereinigt. Dieses Verfahren ergibt einen kontinuierlichen Fluss der homogenen Melamin/Ammoniak-Lösung aus dem Mischgefäß in das Expansionsgefäß.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird das flüssige Melamin in einer CO₂-Entfernungseinheit und/oder einem Nach-Reaktor oder einem Alterungsgefäß behandelt, bevor es auf das Expansionsgefäß übertragen wird. Das Alterungsgefäß kann in Verbindung mit oder anstelle des/der Mischgefäß(e) verwendet werden. Im Alterungsgefäß kann das flüssige Melamin mit etwa 0,01 bis etwa 10 mol Ammoniak pro Mol Melamin und vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 2 mol Ammoniak pro mol Melamin kontaktiert werden. Die Kontaktzeit in dem Alterungsgefäß beträgt zwischen 1 Minute und etwa 3 Stunden, vorzugsweise zwischen etwa 2 Minuten und etwa 1 Stunde. Die Temperatur und der Druck in dem Alterungsgefäß sind im Wesentlichen die gleichen wie in dem Umsetzungsgefäß. Das Ammoniak, welches das Alterungsgefäß verlässt, kann nachfolgend zu dem Reaktorgefäß geschickt werden. In dem Alterungsgefäß werden die Melamin-Kondensationsprodukte zurück in Melamin umgewandelt. Das Alterungsgefäß kann direkt un-

terhalb des Melaminreaktorgefäßes positioniert werden oder zwischen die Mischgefäße und das Expansionsgefäß. In der CO₂-Entfernungseinheit wird das Melamin mit Ammoniak gestrippt, um CO₂-Rückstände zu entfernen. Dieser Schritt erhöht weiter die Reinheit des Melamin, insbesondere durch Verhindern der Bildung von Ammelin, Ammelid und Cyanursäure. Die CO₂-Entfernungseinheit wird direkt unterhalb des Melaminreaktorgefäßes platziert.

In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens wird das Melamin bei solch einem hohen Druck synthetisiert, dass nach Gas-Flüssigkeits-Abscheidung die Melaminschmelze und das flüssige Ammoniak direkt zum Expansionsgefäß geschickt werden können. Der Druck in dem Melaminreaktor und dem Gas-Flüssigkeits-Abscheider in dieser Ausführungsform beträgt zwischen etwa 60 und etwa 100 MPa. In dieser Ausführungsform wird das Ammoniak in das Melamin-reaktorgefäß eindosiert, um das Melamin/Ammoniak-Gemisch zu erhalten, welches nachfolgend expandiert wird.

Das Fließdiagramm von Figur 1 veranschaulicht eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. In dieser Ausführungsform wird flüssiger Harnstoff durch Leitung 1 in einen Gaswäscher 2 eingespeist. Durch Leitung 5 wird ein Gasstrom, bestehend aus NH₃, CO₂ und Melamin aus Gas-Flüssigkeits-Abscheider 3, welcher mit Synthesezone 4 kombiniert ist, in Gaswäscher 2 eingespeist. In diesem Gaswäscher 2 wird das Melamin mittels des durch Leitung 1 gelieferten Harnstoffstroms aus dem Gasstrom gewaschen. Durch Leitung 6 betritt der Harnstoff mit dem Melamin die Synthesezone 4. Ein Gasstrom, welcher NH₃ und CO₂ enthält, verlässt den Gaswäscher 2 durch Leitung 7 zu einer angrenzenden Harnstoffanlage. Durch Leitung 8 kann NH₃ in Synthesezone 4 eingespeist werden. In Synthesezone 4 wird der Harnstoff erhitzt, um Melamin in sowohl flüssigen, als auch gasförmigen Zuständen, gasförmiges Kohlendioxid und gasförmiges Ammoniak zu erzeugen. Die gasförmigen und flüssigen Phasen werden in dem Abscheider 3 getrennt. Der flüssige Melaminstrom aus Abscheider 3 wird abwechselnd zu zwei Mischgefäßen 12 und 13 durch Leitungen 9, 10 und 11 passiert. Durch Leitung 14 wird NH₃ zu Pumpe 15 geliefert und auf die gewünschten Grade erhitzt und unter Druck gesetzt und dann durch Leitungen 16 und 17 in Mischgefäße 12 und 13 eingespeist, um eine Melamin/Ammoniak-Lösung herzustellen. Dann wird die Melamin/Ammoniak-Lösung abwechselnd durch Leitungen 18

und 19 aus Mischgefäßen 12 und 13 zu Expansionsgefäß 20 geschickt, wo der Druck und die Temperatur verringert werden. Aus diesem Expansionsgefäß 20 wird das sich ergebende feste Melamin mit sehr hoher Reinheit durch Leitung 21 ausgebracht und durch Leitung 22 wird das gasförmige NH_3 zu Leitungen 8 und 14 ausgebracht.

Figur 2 veranschaulicht eine zweite Ausführungsform der Erfindung. In dieser Ausführungsform wird flüssiger Harnstoff durch Leitung 1 in einen Gaswäscher 2 eingespeist. Durch Leitung 5 wird ein Gasstrom, bestehend aus NH_3 , CO_2 und Melamin aus Gas Flüssigkeits-Abscheider 3, welcher mit Syntheszone 4 kombiniert ist, in Gaswäscher 2 eingespeist. In diesem Gaswäscher 2 wird das Melamin mittels des durch Leitung 1 gelieferten Harnstoffstroms aus dem Gasstrom gewaschen. Durch Leitung 6 tritt der Harnstoff mit dem Melamin in die Syntheszone 4 ein. Ein Gasstrom, welcher NH_3 und CO_2 enthält, verlässt den Gaswäscher 2 durch Leitung 7 zu einer angrenzenden Harnstoffanlage. Durch Leitung 8 kann NH_3 in Syntheszone 4 eingespeist werden. In Syntheszone 4 wird der Harnstoff erhitzt, um Melamin sowohl in flüssigen, als auch in gasförmigen Zuständen, gasförmiges Kohlendioxid und gasförmiges Ammoniak herzustellen. Die gasförmige und flüssigen Phasen werden in Abscheider 3 getrennt. Der flüssige Melaminstrom von Abscheider 3 wird durch Leitung 9 zu einer Melaminpumpe 10 geschickt. Nachdem sein Druck erhöht worden ist wird das flüssige Melamin durch Leitung 11 zu einem Mischgefäß 12 geschickt. Gleichzeitig wird NH_3 durch Leitung 13 zu Pumpe 1 passiert. Nachdem sein Druck erhöht wurde, wird das NH_3 durch Leitung 15 zu Mischgefäß 12 passiert, um eine Melamin/Ammoniak-Lösung herzustellen. Durch Leitung 16 wird die Melamin/Ammoniak-Lösung in Expansionsgefäß 17 eingespeist, wo der Druck und die Temperatur verringert werden. Durch Leitung 18 wird das sich ergebende feste Melaminpulver mit sehr hoher Reinheit aus dem Expansionsgefäß 17 ausgebracht und durch Leitung 19 wird das gasförmige NH_3 zu Leitungen 8 und 13 ausgebracht.

Die Ausführungsformen, wie in Figuren 1 und 2 gezeigt und oben beschrieben, können auch die Verwendung einer separaten Abscheideeinheit 3 einbeziehen, wie in Figuren 3 und 4 gezeigt, statt einer kombinierten Reaktor/Abscheideeinheit. Wie in Figuren 3 und 4 gezeigt, wird der Gas-Flüssigkeits-Strom aus Synthe

12.05.03

- 11 -

sezone 4 durch Leitungen 23 bzw. 20 in Abscheider 3 eingespeist. Die Melaminschmelze, welche Abscheider 3 verlässt, wird auf eine ähnliche Weise behandelt, wie in Figuren 1 und 2 gezeigt.

Weitere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung können auch unter Verwendung eines Nach-Reaktors, eines Alterungsgefäßes oder einer CO₂-Entfernungseinheit, positioniert direkt unterhalb des Reaktors/Abscheiders in Leitung 9 realisiert werden, oder falls von einem Nach-Reaktor oder einem Alterungsgefäß Gebrauch gemacht wird, zwischen dem Mischgefäß oder, wie es der Fall sein kann, Mischgefäßen und dem Expansionsgefäß.

Dieses Verfahren zur Herstellung von Melamin mit sehr hoher Reinheit ist in Patentanmeldung Nr. 1003105, eingereicht in den Niederlanden mit dem Datum vom 14. Mai 1996, beschrieben worden.

Das folgende, nicht einschränkende Beispiel beschreibt weiter die vorliegende Erfindung.

BEISPIEL

Aus einem Melaminreaktor wurden 100 g Melaminschmelze auf einen Autoklaven übertragen, wo sie mit 100 g Ammoniak vereinigt wurde. Der Druck des Inhalts des Autoklaven wurde auf 80 MPa bei einer Temperatur von 250°C für 45 Minuten erhöht. Das Gemisch wurde dann zu einem Druck von 3 MPa expandiert. Es wurde Melaminpulver mit einer Reinheit von 99,8 Gew.-% erhalten.

12.08.03

Amtl. Aktenzeichen: 697 19 850.2-08
Europäische Patentanmeldung Nr. 97201380.9

Anmelder: DSM N.V.

P a t e n t a n s p r ü c h e:

1. Verfahren für die Gewinnung von Melamin aus einem Harnstoff-Umsetzungsprodukt, welches Melamin umfasst, wobei besagtes Verfahren die Schritte umfasst:

a) Trennen des Harnstoff-Umsetzungsprodukts in eine erste gasförmige Phase und eine flüssige Phase, wobei die flüssige Phase flüssiges Melamin umfasst;

b) Übertragen der flüssigen Phase auf ein erstes Gefäß bei einer Temperatur von zwischen 325°C und 450°C und einem Druck von zwischen 5 MPa und 25 MPa;

c) Mischen der flüssigen Phase mit einem ammoniakhaltigen flüssigem Medium im ersten Gefäß und dadurch Herstellen eines flüssigen Gemisches bei einem Druck von zwischen 10 MPa und 100 MPa und einer Temperatur von zwischen 1°C und 50°C über dem Erstarrungspunkt des flüssigen Gemisches beim vorherrschenden Druck; und

d) Expandieren des flüssigen Gemisches in ein zweites Gefäß und dadurch Eindampfen des flüssigen Mediums und Erhalten des Melamins als ein trockenes, festes Material.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das flüssige Medium Ammoniak einschließt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, welches ferner Verringern der Temperatur des flüssigen Gemisches im ersten Gefäß von einer Anfangstemperatur auf 1°C bis 20°C über dem Erstarrungspunkt des flüssigen Gemisches umfasst.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei besagter Mischungsschritt in mindestens zwei Gefäßen durchgeführt wird.

5. Verfahren für die Gewinnung von festem Melamin aus einer Melaminschmelze, wobei besagtes Verfahren die Schritte umfasst:

a) Unter-Druck-Setzen einer Melaminschmelze;

b) Unter-Druck-Setzen eines ammoniakhaltigen flüssigen Mediums;

c) Mischen der unter Druck gesetzten Melaminschmelze und des unter Druck gesetzten flüssigen Mediums in einem ersten Gefäß und dadurch Herstellen eines unter Druck gesetzten, flüssigen Gemisches bei einem Druck von zwischen 10 MPa und 100 MPa und einer

12.08.03

- 2 -

Temperatur von zwischen 1°C und 50°C über dem Erstarrungspunkt des flüssigen Gemisches beim vorherrschenden Druck; und

d) Expandieren des unter Druck gesetzten flüssigen Gemisches in ein zweites Gefäß und dadurch Ablassen des Drucks des flüssigen Gemisches, Abdampfen des flüssigen Mediums und Erhalten des festen Melamins als ein trockenes Material.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei besagtes flüssiges Medium Ammoniak einschließt.

7. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei besagter Schritt des Unter-Druck-Setzens der Melaminschmelze Unter-Druck-Setzen der Melaminschmelze auf 10 MPa bis 100 MPa einbezieht.

8. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei besagter Schritt des Unter-Druck-Setzens des flüssigen Mediums Unter-Druck-Setzen des flüssigen Mediums auf 10 MPa bis 100 MPa einbezieht.

9. Verfahren für die Gewinnung von Melamin aus einem Harnstoff-Umsetzungsprodukt, welches Melamin umfasst, wobei besagtes Verfahren die Schritte umfasst:

a) Trennen des Harnstoff-Umsetzungsprodukts in eine gasförmige Phase und eine flüssige Phase, wobei die flüssige Phase flüssiges Melamin umfasst;

b) Übertragen der flüssigen Phase auf ein oder mehrere Mischgefäße bei einer Temperatur von zwischen 325°C und 450°C und einem Druck von zwischen 5 MPa und 25 MPa;

c) Mischen der besagten flüssigen Phase mit einem ammoniakhaltigen flüssigen Medium in besagtem Mischgefäß oder Gefäßen und dadurch Herstellen eines flüssigen Gemisches bei einem Druck von zwischen 10 MPa und 100 MPa und einer Temperatur von zwischen 1°C und 50°C über dem Erstarrungspunkt des flüssigen Gemisches beim vorherrschenden Druck; und

d) Expandieren des flüssigen Gemisches aus dem Mischgefäß oder Gefäßen in ein Expansionsgefäß und dadurch Abdampfen des flüssigen Mediums und Erhalten des Melamins als ein trockenes, festes Material.

12.05.03

1/2

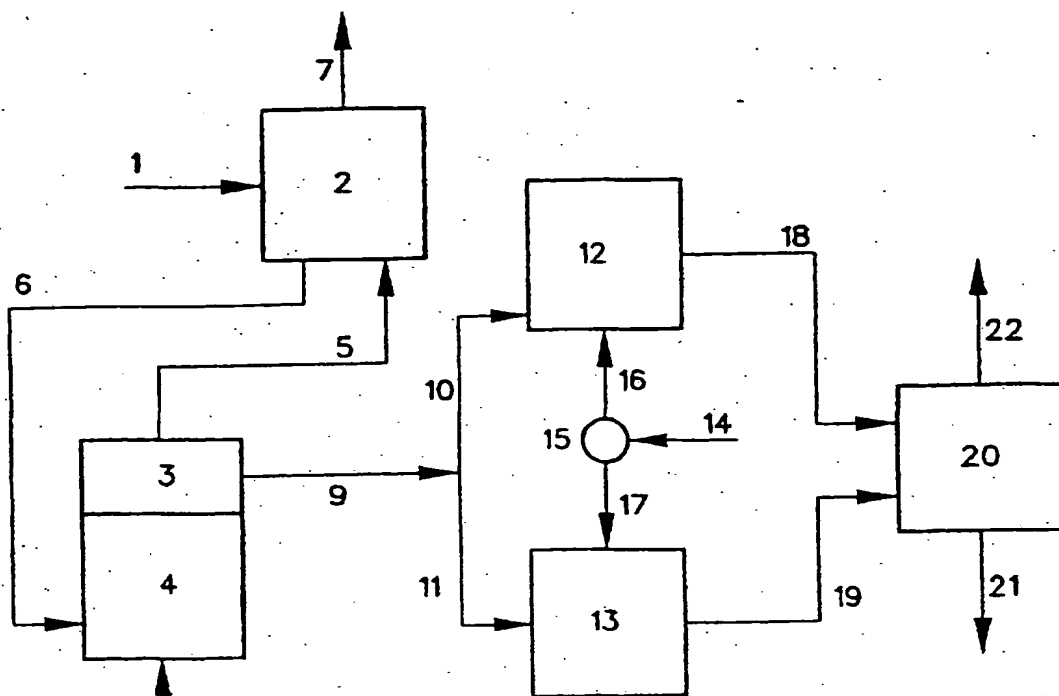


FIG. 1

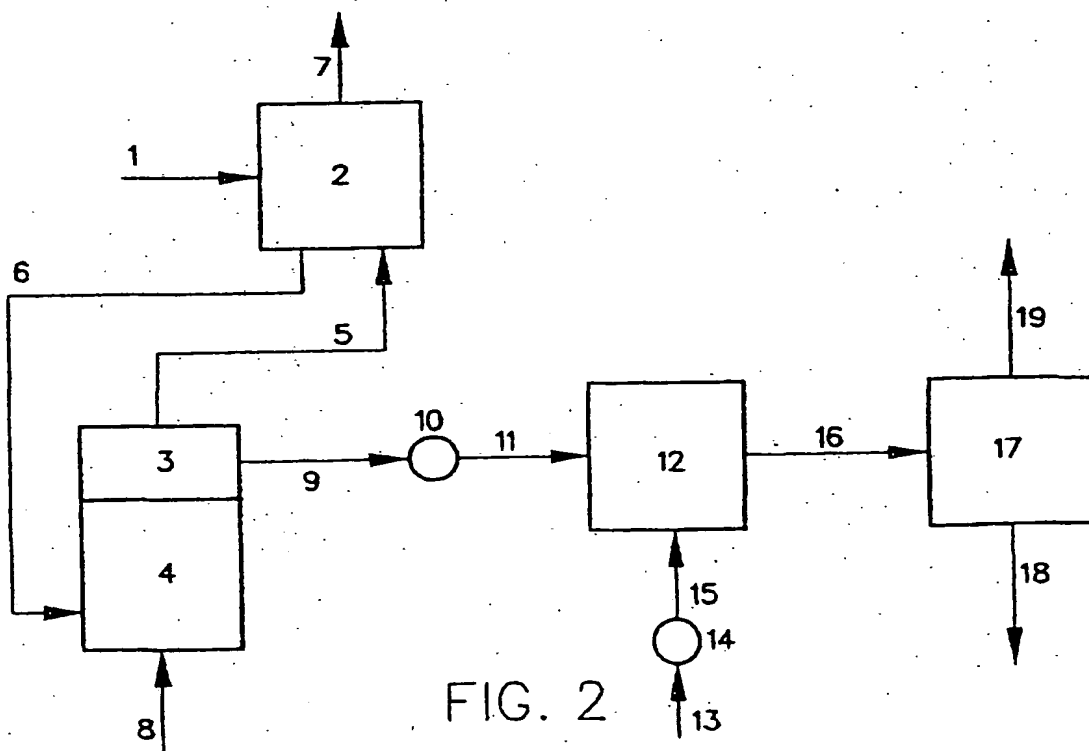


FIG. 2

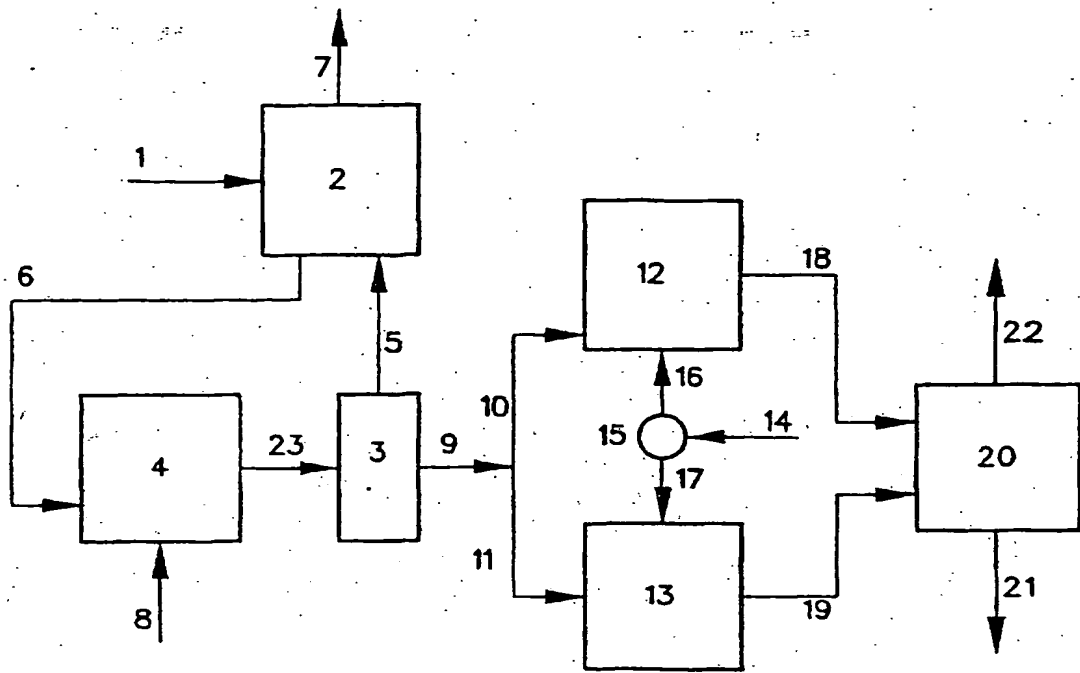


FIG. 3

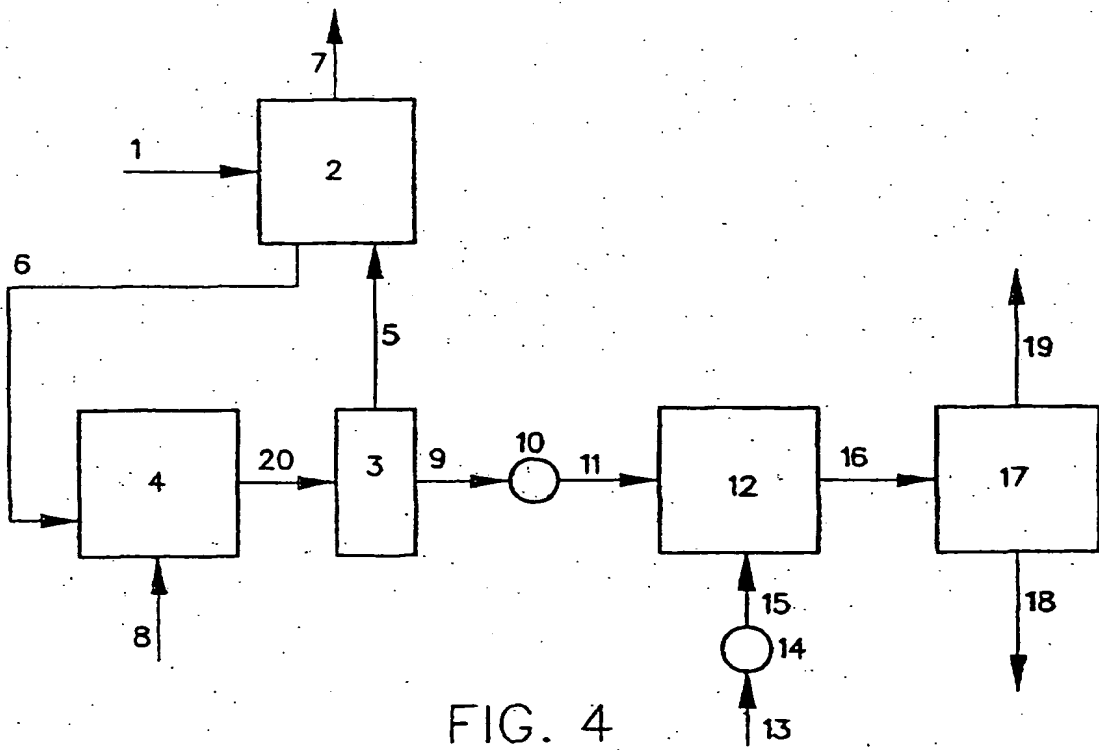


FIG. 4